

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-147988

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl. C08L 33/12
C08F265/06
C08F299/06
C08L 75/04

(21)Application number : 10-127597

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1998

(72)Inventor : YANAGASE AKIRA
FUJIMOTO MASAHARU
NABESHIMA YASUHIKO

(30)Priority

Priority number : 09248032 Priority date : 12.09.1997 Priority country : JP

(54) URETHANE ACRYLIC RESIN COMPOSITION, ITS PRODUCTION, AND MOLDED UTENSIL OR MOLDED PART

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyurethane-contg. acrylic resin compsn. which has an excellent clarity and remarkably improved impact resistance and tensile elongation.

SOLUTION: This compsn. comprises 5-50 wt.% modified polyurethane component and 50-95 wt.% acylic polymer component having at least 50 wt.% methyl methacrylate units and has a microphase separation structure comprising a continuous phase of the polyurethane component and particles of the acrylic polymer component dispersed therein, at least a part of the polyurethane component being chemically bonded to at least a part of the acrylic polymer component. A molded utensil or a molded part prepd. from the compsn. is also provided. The compsn. is prepd. by polymerizing a syrup comprising 5-50 wt.% modified polyurethane and 50-95 wt.% acrylic monomer contg. at least 50 wt.% methyl methacrylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Denaturation polyurethane component (A) Resin constituent with which it is the constituent which consists of acrylic polymer (component B) 50-95 % of the weight which includes a methyl-methacrylate unit 50% of the weight or more, and has the micro phase separation structure which the particle of an acrylic polymer component (B) distributed in the continuous phase of a denaturation polyurethane component (A) five to 50% of the weight, and it comes to carry out the chemical bond of some [at least] denaturation polyurethane components (A) and the acrylic polymer component (B) of at least a part.

[Claim 2] The resin constituent according to claim 1 characterized by the weight average molecular weight of a denaturation polyurethane component (A) being 100,000 or more.

[Claim 3] The manufacture approach of a resin constituent according to claim 1 of stiffening the polyurethane content acrylic syrup which consists of the acrylic (monomer b) 50-95 % of the weight which contains in a polymer chain end denaturation (polyurethane a) 5-50 % of the weight and 50% of the weight or more of a with a weight average molecular weight of 100,000 or more which has an alkenyl radical methyl methacrylate by the radical polymerization method.

[Claim 4] The manufacture approach of the resin constituent according to claim 3 characterized by denaturation polyurethane (a) being a straight chain-like.

[Claim 5] The manufacture approach of the resin constituent according to claim 4 characterized by denaturation polyurethane (a) being a resultant with the compound having the polyurethane obtained by carrying out the polyaddition reaction of the organic diisocyanate of aliphatic series or aromatic series, and Pori Diol of molecular weight 500-2000, and an isocyanate radical, at least one active hydrogen atom which can react and the ethylene nature partial saturation alkenyl radical of radical polymerization nature.

[Claim 6] The manufacture approach of the resin constituent characterized by blending and carrying out the radical polymerization of further 1 - 90% of the weight of the inorganic bulking agent (c) in either claim 3 - claim 5 to 99 - 10 % of the weight of polyurethane content acrylic syrup.

[Claim 7] The manufacture approach of the resin constituent characterized by the molecular weight which has two or more alkenyl radicals further to the polyurethane content acrylic syrup 100 weight section blending and carrying out the radical polymerization of the monomer 0 which is 1000 or less - 25 weight sections, and a chain transfer agent 0 - 1 weight section in either claim 3 - claim 6.

[Claim 8] The shaping supply or shaping components which consist of a resin constituent according to claim 1 or 2.

[Claim 9] The shaping supply according to claim 8 or shaping components which are any one as which a shaping supply or shaping components are chosen from a signboard supply, a display supply, a lighting supply, an interior supply, structural components, transportation charge components, electronic equipment components, medical equipment components, device relation components, optical relation components, traffic relation components, a cistern supply, a sanitary supply, or a game supply.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyurethane content acrylic resin constituent excellent in weatherability, shock resistance, transparency, ductility, and heat-resistant deformans.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the acrylic resin represented by the polymethyl methacrylate is excellent in transparency and weatherability and has a beautiful appearance, it is widely used for a signboard supply, a display supply, a lighting supply, an interior supply, structural components, transportation charge components, electronic equipment components, medical equipment components, device relation components, optical relation components, traffic relation components, the cistern supply, the sanitary supply, the game supply, etc.

[0003] On the other hand, acrylic resin is excellent in transparency and weatherability, and although it is a molding material which has a beautiful appearance, it has the fault of being inferior to shock resistance. In order to raise shock resistance, the approach of blending the rubber of the diene system which used the butadiene as the principal component conventionally has been taken, but while impact strength becomes size, as for the blend object obtained by such approach, it is known that weatherability and thermal resistance will worsen for the residual double bond based on the butadiene of a rubber component. Then, as an approach of giving shock resistance, with weatherability held, the approach of blending acrylic rubber, such as a polyacrylic acid alkyl ester-styrene copolymer, with thermoplastic rigid resin is performed. However, by the approach of blending acrylic rubber, compared with the case where butadiene system rubber is blended, the shock-proof refining effectiveness is small, and in order to obtain the target impact strength, a lot of rubber components must be blended. Consequently, rigid resin will spoil properties, such as heat-resistant deformans which it originally has, abrasion-proof nature, and rigidity.

[0004] Although polyurethane is the raw material to which the physical properties can be broadly changed from hard to elasticity by selection of the raw material to be used When what has the polymer segment whose glass transition temperature, such as the Pori (tetramethylene oxide) diol and the Pori (epsilon-caprolactone) diol, is below ordinary temperature is used for the polyol component which is a raw material It is known that it can be rich in resiliency and elasticity, and the good outstanding polyurethane rubber of endurance or abrasion resistance can be obtained, and it can become a source of rubber effective in the shock-proof improvement in acrylic resin.

[0005] For example, the process of the acrylic resin cast plate excellent in the shock resistance by carrying out the radical polymerization of the syrup-like mixture which changes from the monomer component which uses a methyl methacrylate as the main component, and the thing which combined the alkenyl radical with the both ends of polyurethane to JP,48-42956,B is proposed. This approach also suggests the possibility of the expansion to the fluid resin field represented by the epoxy resin represented by the unsaturated polyester resin and epoxy resin of a polyurethane combination acrylic syrup-like object. It is thought that especially the syrup-like object for which an unsaturated polyester resin and an epoxy resin are used by this

approach to generally having a fault of the brittleness of a hardened material is very characteristic fluid resin at the point of giving the hardened material excellent in shock resistance.

[0006] Moreover, in JP,3-54217,A, shock resistance and heat-resistant deformans are simultaneously improved by making the polyurethane content syrup which adds a low-molecular-weight cross linking agent and chain transfer agents, such as a mercaptan, to polyurethane content syrup, or performed precuring add and harden a low-molecular cross linking agent.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although it is shown that the aforementioned approach is a source of rubber where polyurethane is effective in the shock-proof improvement in the hardened material of acrylic liquefied syrup, the shock resistance of the obtained hardened material has not attained the level which should still be satisfied. Moreover, the molecular weight of the polyurethane itself currently used from the viscosity of the polyurethane content acrylic syrup (15% of polyurethane contents) in these official reports being as low as 50-100cps (25 degrees C) extent is quite small.

[0008] On the other hand, acrylic fluid resin (syrup) is applications, such as casting and FRP, or in order to have practicability as a molding ingredient, the further shock-proof improvement in a hardened material is required, and, in addition, improvement in the **** ductility for crack-proof nature amelioration is also an important military requirement.

[0009] It is in the object of this invention offering the polyurethane content acrylic resin constituent which was excellent in transparency and improved shock resistance and **** ductility remarkably further.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached this invention by using an acrylic monomer and the denaturation polyurethane of the copolymerizable amount of macromolecules paying attention to the molecular weight of polyurethane by making the mol follow G which has the micro phase separation structure (elastomer matrix structure) to which the acrylic polymer particle distributed that the phase separation structure of a hardened material progressed in the header and the continuous phase of the elastomer which consists of a polyurethane component further form.

[0011] The summary of this invention Namely, denaturation polyurethane (component A) 5-50 % of the weight, It is the constituent which consists of acrylic polymer (component B) 50-95 % of the weight which includes a methyl-methacrylate unit 50% of the weight or more. It has the micro phase separation structure which the particle of an acrylic polymer component (B) distributed in the continuous phase of a denaturation polyurethane component (A). It is in the shaping supply or shaping components which are in the resin constituent with which it comes to carry out the chemical bond of some [at least] denaturation polyurethane components (A) and the acrylic polymer component (B) of at least a part, and consist of this resin constituent.

[0012] Moreover, the summary of this invention is in the manufacture approach of the aforementioned resin constituent of stiffening the polyurethane content acrylic syrup which consists of the acrylic (monomer b) 50-95 % of the weight which contains in a polymer chain end denaturation (polyurethane a) 5-50 % of the weight and 50% of the weight or more of a with a weight average molecular weight of 100,000 or more which has an alkenyl radical methyl methacrylate by the radical polymerization method.

[0013]

[Embodiment of the Invention] A denaturation polyurethane component (A) is a component originating in denaturation polyurethane after the part of the alkenyl radical of the raw material of the denaturation polyurethane which has an alkenyl radical at the polymer chain end carries out a chemical bond to the polymerization nature unsaturated bond radical of the raw material of an acrylic polymer component (B). Into a resin constituent, this denaturation polyurethane component (A) acts as a source of an elastomer, and that mol follow G forms the elastomer matrix structure where the elastomer component formed the continuous phase.

[0014] The mechanical characteristic of the resin constituent which has such mol follow G is greatly influenced by the degree of the phase separation of the denaturation polyurethane

component (A) which forms a continuous phase, and the acrylic polymer component (B) which forms a dispersed phase, and the weight average molecular weight of the denaturation polyurethane component (B) which forms a continuous phase. Therefore, in order to make the resiliency and the elasticity of a resin constituent into a high value, it is desirable for phase separation structure with the acrylic polymer component (B) in which the denaturation polyurethane component (A) which was more excellent in the mechanical characteristic with the amount of macromolecules forms a continuous phase in, and forms a dispersed phase to be developed enough. Therefore, as for the weight average molecular weight of the component (A) of polyurethane, it is desirable that it is 100,000 or more, and it is more desirable that it is 150,000 or more.

[0015] As an acrylic polymer component (B) It is the component which consists of a polymer which includes a methyl-methacrylate unit 50% of the weight or more, and is the component which constitutes the part excluding the component (A) from the inside of a resin constituent. This resin constituent has the micro phase separation structure which the particle of the component (B) of a 10nm – about several micrometers particle diameter number distributed in the component (A) which forms a continuous phase.

[0016] The chemical bond of some [at least] denaturation polyurethane components (A) and the acrylic polymer component (B) of at least a part is carried out into the resin constituent. Although it does not require that the chemical bond of all the ends of the polymer chain of a component (A) is carried out to the polymer chain of a component (B), as for the end of the polymer chain of a component (A), it is desirable that the chemical bond of all or most is substantially carried out to the polymer chain of a component (B). Typical chemical bond structure is the thing of cross-linking opium poppy ***** in the polymer chain of a component (A) about the polymer chain of a component (B).

[0017] Hereafter, the typical process of a resin constituent is explained. The resin constituent of this invention can be manufactured by stiffening the polyurethane content acrylic syrup (suitably henceforth "syrup") which consists of the acrylic (monomer b) 50–95 % of the weight which contains in a polymer chain end denaturation (polyurethane a) 5–50 % of the weight and 50% of the weight or more of a with a weight average molecular weight of 100,000 or more which has an alkenyl radical methyl methacrylate by the radical polymerization method.

[0018] As for the denaturation polyurethane used as the raw material of a denaturation polyurethane component (A), what has an alkenyl radical at the polymer chain end is desirable. Moreover, a thing 25 degrees C or less has the viewpoint of shock-proof amelioration of the resin constituent obtained to the desirable glass transition temperature Tg. Tg is 0 degree C or less more preferably, and is -20 degrees C or less still more preferably. – The good shock-proof amelioration effectiveness is clearly acquired at the time of 20 degrees C or less.

[0019] Three components of the compound which has 1 organic poly isocyanate, 2 organic polyol and 3 methyl methacrylates, a copolymerizable alkenyl radical, an isocyanate radical, and the active hydrogen atom in which a reaction is possible, or the compound which has a methyl methacrylate, a copolymerizable alkenyl radical, and an isocyanate radical are used for the raw material of denaturation polyurethane.

[0020] The organic diisocyanate of the aliphatic series marketed as organic isocyanate or aromatic series is illustrated. That is, a – diphenylmethane diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, polymethylene-polyphenyl-polyisocyanate, xylylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 1, 4-cyclohexane diisocyanate, and tolylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 4, and 4 '4, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, 1, and 3-bis(isocyanato methyl) cyclohexane etc. can be used. these are independent -- it is -- several sorts can be combined and it can use.

[0021] It is desirable to use that to which glass transition temperature has a polymer segment 25 degrees C or less in the molecular structure as organic polyol. Moreover, as for the molecular weight of organic polyol, it is desirable that it is 500 or more, and it is more desirable that it is 500–2000. If such organic polyol is used, the resin constituent excellent in shock resistance and **** ductility can be obtained.

[0022] What is marketed as organic polyol can be used. Namely, the Pori (oxyethylene) diol, Pori

(oxypropylene) diol, The Pori (oxy-tetramethylen) diol, diol (propylene oxide-tetrahydrofuran copolymer), The Pori (ethylene horse mackerel peat) diol, the Pori (tetramethylen horse mackerel peat) diol, Diol, (Ethylene horse mackerel peat-propylene horse mackerel peat copolymer) The Pori (epsilon-caprolactone) diol, polybutadiene diol (that whose 1 and 2-adduct is the main component), The Pori (dimethylsiloxane) diol, polycarbonate diol, the poly acrylic polyol (that whose butyl acrylate is the main component), etc. are illustrated. these are independent -- it is -- several sorts can be combined and it can use.

[0023] Polyurethane is compoundable with the polyaddition reaction of such organic poly isocyanates and organic polyols. The mole ratio of an isocyanate radical and hydroxyl is set to exist a little superfluously [one of functional groups] by the blending ratio of coal of the organic poly isocyanate and organic polyol within the limits of 1/2. [2-2] The mole ratios of an isocyanate radical and hydroxyl of the blending ratio of coal of the more desirable organic poly isocyanate and the organic polyol for compounding the polyurethane of the amount of macromolecules are 0.8-1.2. It is desirable that the weight average molecular weight of denaturation polyurethane is 100,000 or more in any case, and it is more desirable that it is 150,000 or more.

[0024] Using the denaturation polyurethane of the amount of macromolecules advances phase separation of a denaturation polyurethane component (A) and an acrylic polymer component (B), and it works in favor of formation of the micro phase separation structure which the particle of an acrylic polymer component (B) distributed in the continuous phase of a denaturation polyurethane component (A). Moreover, since a denaturation polyurethane component (A) acts as a source of an elastomer into a resin constituent, the activity of the denaturation polyurethane of the amount of macromolecules makes shock resistance and **** ductility excellent in the resin constituent discover.

[0025] When denaturation polyurethane is a straight chain-like, a little, a difference is influenced with a presentation and the viscosity of syrup of a certain thing is greatly influenced with the weight average molecular weight of denaturation polyurethane. For example, when it sees about the viscosity in 25 degrees C of syrup of 15% of polyurethane contents and the weight average molecular weight of polyurethane is about 60,000, the viscosity of syrup is about 100cps. Moreover, syrup viscosity is about 150cps and about 250cps about 100,000 weight average molecular weight and the case of about 150,000, respectively. In order to obtain the hardened material which has remarkable shock resistance and **** ductility from this, as for the viscosity of syrup, it is desirable that it is 150cps or more, and it is more desirable that it is 250cps or more.

[0026] In addition, although syrup viscosity changes remarkably also with concentration of polyurethane, in the case of any polyurethane concentration, shock-proof manifestation with syrup viscosity sufficient by below 50cps (25 degrees C) is not obtained, and it is not desirable.

[0027] The denaturation polyurethane of the amount of macromolecules is compoundable also under existence of a solvent or under absent. However, by the non-solvent system, since exothermic reaction is intense, control of a reaction is difficult and it becomes easy to produce side reaction. There is an advantage that it is desirable to compound a methyl methacrylate in the monomer (solvent) used as a principal component, and the process which dissolves the denaturation polyurethane of the amount of macromolecules in a monomer in this case can be skipped. However, in this synthesis method, while the moisture in a solvent bars macromolecule quantification remarkably, there is a possibility of causing lowering of a reaction rate. Therefore, it is desirable under existence of a solvent to compound the methyl methacrylate which fully carried out dehydration purification in the monomer used as a principal component, in order to attain giant-molecule quantification more certainly, and it is more desirable to make urethane concentration in a reaction solution as high as possible, and to compound it. Such a synthesis method is dramatically effective when raising a reaction rate it not only mitigating the effect of the moisture in a solvent, but.

[0028] dehydration purification (desiccation) of a solvent -- sufficiently effective effectiveness is acquired by the dehydration purification method well-known as law, for example, the dehydration purification method by the molecular sieve is mentioned.

[0029] The reaction is effective when carrying out by adding well-known catalysts for urethane composition, such as a dibutyl tin JIRAU rate and triethylamine, raises a reaction rate.

[0030] Moreover, the approach of making it react, while superfluous either is slowly dropped among the organic poly isocyanate or organic polyol is also effective in especially composition of the amount polyurethane of macromolecules. In this way, the functional group of the direction used superfluously will exist in the chain end of compound polyurethane.

[0031] It is desirable to use the compound which has an alkenyl radical at the polymer chain end as denaturation polyurethane in this invention. Since it is copolymerizable, conversion polyurethane carries out a chemical bond to a methyl methacrylate with a methyl-methacrylate unit at the time of hardening of syrup, the block polymer of a denaturation polyurethane component (A) and an acrylic polymer component (B) is formed, the interface reinforcement of this alkenyl radical of an urethane phase and an acrylic phase improves, and a tough resin constituent is obtained.

[0032] When hydroxyl exists the vinyl compound which has an active hydrogen atom when an isocyanate radical exists in the chain end of polyurethane in the chain end of polyurethane, the polyurethane which has an alkenyl radical at the chain end can be compounded by combining this with polyurethane using the vinyl compound which has an isocyanate radical. As for the vinyl compound to be used, in advancing a reaction certainly, since the total of a chain end decreases so that urethane becomes the amount of macromolecules, it is desirable to use what carried out dehydration purification.

[0033] As a vinyl compound used for such the object, acrylic-acid, methacrylic-acid, and acrylic-acid-beta-hydroxyethyl, methacrylic-acid-beta-hydroxyethyl, N-methylol acrylamide, N-methylol methacrylamide, methacrylic-acid-beta-isocyanato ethyl, methacryloyl isocyanate, etc. are mentioned.

[0034] Although you may have the structure of cross linkage as long as the molecular structure of the amount denaturation polyurethane of macromolecules in this invention is meltable to an acrylic monomer, what is a straight chain-like and has an alkenyl radical in both ends is desirable. If the chain between the points constructing a bridge of the amount denaturation polyurethane of macromolecules is too short, it will become inadequate forming [of the micro phase separation structure of a hardened material], and amelioration of the shock resistance excellent in the hardened material and **** ductility may not be obtained. When the chain between the points constructing a bridge of the amount denaturation polyurethane of macromolecules is sufficiently long (i.e., when the molecular weight of denaturation urethane is a straight chain-like), the resin constituent which has the resiliency which the hardened material formed the developed micro phase separation structure, and was excellent, and elasticity is obtained.

[0035] In this way, the syrup of this invention can be obtained by carrying out homogeneity mixing of the obtained denaturation polyurethane and the monomer component which contains a methyl methacrylate 50% of the weight or more.

[0036] As a monomer which mixes with a methyl methacrylate in 50 or less % of the weight of the range, and can be used, non-cross-linking monomers, such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, styrene, alpha methyl styrene, a maleic anhydride, and cyclohexyl maleimide, are mentioned.

[0037] moreover, in the shock resistance of the resin constituent which is made to harden syrup and is obtained, heat-resistant deformans, and transparency, it is also very effective to use together the cross-linking monomer which has two or more alkenyl radicals of comparatively low low molecular weight, and the chain transfer agent represented by the mercaptan, and to add and use by proper combination, each or when making it improve simultaneously.

[0038] That a hardened material (resin constituent) is mechanical, the percentage of completion of the phase separation of the denaturation polyurethane and the acrylic polymer which run in the hardening process of syrup in this invention being thermal, and the effect affect optical property are large. Phase separation structure is controllable by the cure-rate control by the independent activity of the molecular weight of denaturation polyurethane, a cross-linking monomer, or a chain transfer agent and concomitant use, polymerization temperature, etc.

[0039] If a cure rate is made late, the polymerization induction phase separation accompanying generation of an acrylic polymer is fully developed, and although a hardened material has the outstanding shock resistance and the outstanding **** ductility, rigidity will tend to fall. Addition of chain transfer agents, such as a mercaptan, not only makes a cure rate slow, but causes remarkable phase separation structure from reducing the graft efficiency of denaturation urethane and an acrylic polymer, and while a hardened material discovers the outstanding shock resistance and the outstanding **** ductility, rigidity falls remarkably. However, it becomes possible by using together a small amount of cross-linking monomer to this to make the shock resistance which was excellent, without spoiling rigidity discover.

[0040] As a chain transfer agent, n octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a cross-linking monomer, ethylene glycol dimethacrylate [for example,], 1, and 3-butylene-glycol dimethacrylate etc. is mentioned.

[0041] The process to which the molecular weight which has two or more alkenyl radicals further to the syrup 100 weight section as a desirable mode blends and carries out the radical polymerization of the monomer 0 which is 1000 or less - 25 weight sections, and a chain transfer agent 0 - 1 weight section is illustrated.

[0042] As for the denaturation polyurethane content in syrup, it is desirable to exist at 5 - 50% of the weight of a rate. When the content of conversion polyurethane is less than 5 % of the weight, the shock-proof manifestation of a hardened material is inadequate, and when exceeding 50 % of the weight, the viscosity of syrup becomes remarkably high, the handling as a liquefied object becomes difficult, and also the rigidity of a hardened material is spoiled remarkably. A more desirable conversion polyurethane content is 10 - 30 % of the weight.

[0043] It is desirable to use the well-known radical initiator of inside - low-temperature activity about hardening of syrup. Several sorts of such mixture is illustrated by lists, such as peroxide system initiators, such as azo system initiators, such as - azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), and - azobisisobutyronitril, and 2 and 2 '2, 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2 '1, 1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), and lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, diisopropyl peroxy dicarbonate, dicyclohexyl peroxy dicarbonate. Moreover, hardening using the redox system initiator which combined the peroxide system initiator and the reducing agent is also effective in especially hardening in a short time. For example, the combination of benzoyl peroxide, the combination of dimethylaniline and methyl ethyl ketone peroxide, and naphthenic-acid cobalt is mentioned.

[0044] Curing temperature is suitably set up according to the reactivity of an initiator system. By selection of an initiator system, and setting out of curing temperature, the setting time of syrup can be changed from several minutes to dozens of hours.

[0045] As a fabricating method used at the time of hardening, the mold polymerization method in the inside of the cel which consists of a tempered glass plate or a metal plate which carried out polish finishing, and a gasket made from plasticized polyvinyl chloride, and the continuation plate manufacturing method on a continuation belt are illustrated. Moreover, pelletizing according to a continuation bulk polymerization is also possible. Furthermore, the well-known fabricating methods, such as the casting centrifugal method and the resin injection method for having used a cast-molding method, various kinds of mold metallurgy molds, etc., the filament winding fabricating method, the drawing fabricating method, the hand-lay-up fabricating method, and a spray-up-moulding method, can be used to obtain the mold goods of various configurations.

[0046] By the above approach, the resin constituent which raised shock resistance, heat-resistant deformans, transparency, etc. can be obtained.

[0047] In addition, hardening by the radical polymerization method of syrup is divided into two steps, partial polymerization and hardening processing, and is performed, and the approach of stiffening the syrup which carried out partial polymerization in the 1st step in the 2nd step under the conditions a cross-linking monomer and a chain transfer agent recognize [conditions] proper amount existence can also be adopted.

[0048] The point which can give desirable viscosity to syrup on the occasion of hardening processing as an advantage of perform partial polymerization , the point that the homogeneity of various fillers increase , the point that the rate of curing shrinkage be reduce , etc. be get , and it

become possible by use this approach to apply to syrup the fabricate method which feature high productivity , such as the SMC fabricate method and the BMC fabricate method . The approach of dissolving resin, such as a polymethyl methacrylate, MS resin, an AS resin, and polystyrene, into syrup can be adopted [the viscous grant to syrup, or] to form low contraction.

[0049] Since the resin constituent of this invention has the balance which was excellent in shock resistance, ductility, weatherability, transparency, heat-resistant deformans, etc., Signboard supplies, such as an ad pillar, a stand signboard, a sleeve signboard, a fan-window signboard, and a roof signboard, Display supplies, such as a showcase, a dashboard, and a store display, fluorescent lamp covering, Lighting supplies, such as mood lighting covering, a lamp shade, a luminous ceiling, ****, and a chandelier, Interior supplies, such as a pendant and Miller, a door, a dome, an insurance windowpane, Structural components, such as a roof of a partition, stairway wainscot, balcony wainscot, and the building for leisure, An aircraft windshield, the visor for pilot waves, a motorcycle, a motorboat windshield, The gobo for buses, the site visor for automobiles, a rear visor, a head wing, Transportation charge components, such as headlight covering, the face plate for acoustic imaging, stereo covering, Medical equipment components, such as electronic equipment components, such as a television protective mask and an automatic vending machine, an incubator, and roentgen components, Device relation components, such as machine covering, instrument covering, an experimental device, a ruler, a dial face, and an observation port, Optical relation components, such as a liquid crystal guard plate and a Fresnel lens, a road sign, a guide plate, It is possible to use for various industrial applications, such as game components, such as sanitary supplies, such as cistern supplies, such as a traffic relation components [, such as mirror on a curved road and a noise buffer wall,], large-sized cistern, and box cistern, and a bathtub, and a toy, other greenhouses, a clock panel, a desk mat, and a welding protection mast.

[0050] The syrup of this invention can also be used independently, and can also blend and use various additives. As an additive, viscous grant agents, such as coloring agents, such as giant-molecule stabilizing agents, such as interface modifiers, such as inorganic fillers, such as fibrous reinforcing agents, such as a glass fiber, a carbon fiber, and an aramid fiber, a calcium carbonate, an aluminum hydroxide, a silica, a mica, a mono-MORIRO night, and a whisker, a silane system coupling agent, and a titanium system coupling agent, an ultraviolet ray absorbent, a hindered amine light stabiliser, a primary antioxidant, and a secondary antioxidant, a color, and a pigment, a polymerization inhibitor, and Aerosil, a flameproofing agent, a release agent, etc. be mentioned These can also be used together and added.

[0051] The process to which the radical polymerization of further 1 - 90% of the weight of the inorganic bulking agent (c) is blended and carried out to 99 - 10 % of the weight of syrup as a desirable mode is illustrated.

[0052]

[Example] An example explains this invention to a detail further below. All the "sections" shows the "weight section" during each publication. About physical-properties assessment of the obtained hardened material, it carried out according to the following specification.

(1) Dyne SHUTATTO impact strength : DIN 53453(2) bending elastic modulus: ASTM Whenever [D-790(3) **** breaking extension]: ASTM D-638(4) all light transmission: ASTM It measures in D-542 or 3mm thickness.

(5) About the temperature dependence of Hayes of the temperature dependence shaping plate of Hayes of a shaping plate, it is ASTM. According to the specification of D1003, Hayes (0 degree C, 23 degrees C, and 70 degrees C) was measured.

(6) The impact milkiness nature of a shaping plate and the impact milkiness nature of a bending milkiness nature shaping plate evaluated the appearance of the plate after a drop impact test by viewing. A drop impact test is ASTM. According to the specification of D5420 (GD), the dead weight of 1kg load was dropped from height of 30cm on the plate (3mm) of 10cm angle. The bending milkiness nature of a shaping plate evaluated the appearance of the cast after a bending test (ASTM D-790) by viewing.

[0053] [Example 1 of reference] It dissolved in 777g of methyl methacrylates which carried out dehydration purification of the Pori (epsilon-caprolactone) diol (plaque cel 220, molecular-weight

2000, product made from die cel chemistry) 330g (0.165 mols) by the molecular sieve within the reaction container of inner capacity 3L equipped with the agitator, the rotary flow cooling pipe, and the tap funnel, dibutyl tin JIRAU rate (it abbreviates to "DBTL" below) 0.75g was added, and temperature up was carried out to 80 degrees C after [of a nitrogen purge] 15 minutes. After the mixed solution of 50g (it abbreviates to "MMA" below) of methyl methacrylates which carried out dehydration purification with xylylene diisocyanate (it abbreviates to "XDI" below) 37.3g (0.20 mols) was dropped at the bottom of churning over 45 minutes, heating churning was carried out for 45 minutes as it was.

[0054] Then, the mixed solution of MMA50g which carried out dehydration purification with methacrylic-acid-2-hydroxyethyl (it abbreviates to "2-HEMA" below) 8.6g (0.07 mols) which carried out dehydration purification was dropped over 15 minutes, and heating churning was carried out for 45 minutes as it was. When reaction mixture was cooled to the room temperature, viscosity obtained about (25 degrees C) 10000cps transparent and colorless urethane syrup (1). When the small quantity of syrup was added into the methanol, rubber-like insoluble matter deposited. The weight of the insoluble matter which deposited was 31% of syrup, and the weight average molecular weight was 180,000.

[0055] [Example 2 of reference] It dissolved in MMA1400g which carried out dehydration purification of the polypropylene-glycol (molecular weight 2000) 330g (0.165 mols) which performed dehydration purification within the same reaction container as the example 1 of reference by the molecular sieve, DBTL0.75g was added, and temperature up was carried out to 80 degrees C after [of a nitrogen purge] 15 minutes. After the mixed solution of MMA50g which carried out dehydration purification with XDI37.3g (0.20 mols) was dropped over 15 minutes, heating churning was carried out for 45 minutes as it was.

[0056] Then, the mixed solution of MMA50g which carried out dehydration purification with 2-HEMA8.6g (0.07 mols) which carried out dehydration purification was dropped over 5 minutes, and heating churning was carried out for 45 minutes as it was. When reaction mixture was cooled to the room temperature, viscosity obtained about (25 degrees C) 700cps transparent and colorless urethane syrup (2). The weight of the insoluble matter deposited like the example 1 of reference was 22% of syrup, and the weight average molecular weight was 120,000.

[0057] [Example 3 of reference] Within the same reaction container as the example 1 of reference, Pori (epsilon-caprolactone) Diol (plaque cel 220, molecular weight 2000, product made from die cel chemistry) 300g (0.15 mols), and Pori (epsilon-caprolactone) triol (plaque cel 320, molecular weight 3000, product made from die cel chemistry) 6g (0.002 mols) It dissolved in MMA1300g which carried out dehydration purification by the molecular sieve, DBTL0.75g was added, and temperature up was carried out to 80 degrees C after [of a nitrogen purge] 15 minutes. After the mixed solution of MMA50g which carried out dehydration purification with XDI34.6g (0.184 mols) was dropped at the bottom of churning over 30 minutes, heating churning was carried out for 45 minutes as it was.

[0058] Then, the mixed solution of MMA50g which carried out dehydration purification with 2-HEMA8.6g (0.07 mols) which carried out dehydration purification was dropped over 15 minutes, and heating churning was carried out for 45 minutes as it was. When reaction mixture was cooled to the room temperature, the transparent and colorless urethane syrup (3) whose viscosity is 100cps (25 degrees C) extent was obtained. The weight of the insoluble matter deposited like the example 1 of reference was 22% of syrup, and the molecular weight between the points constructing [the] a bridge (theoretical value) was about 60,000.

[0059] [Example 4 of reference] This example of reference is the supplementary examination of the urethane syrup used for the examples 1-6 and the examples 1-3 of a comparison of JP,3-54217,A.

[0060] After having dissolved in the usual MMA3700g which has not carried out dehydration purification of the Pori (epsilon-caprolactone) diol (plaque cel 220, molecular weight 2000, product made from die cel chemistry) 591g (0.30 mols) within the reaction container of inner capacity 5L equipped with the agitator, the rotary flow cooling pipe, and the tap funnel, adding DBTL2.2g and carrying out temperature up to 70 degrees C, XDI65g (0.345 mols) was dropped at the bottom of churning. After having held the internal temperature at 80 degrees C after that,

adding the usual 2-HEMA 11.7g (0.09 mols) which has not carried out dehydration purification after 60 minutes and passing for 60 more minutes, when reaction mixture was cooled to the room temperature, the transparent and colorless urethane syrup (4) whose viscosity is 100cps (25 degrees C) extent was obtained. The weight of the insoluble matter deposited like the example 1 of reference was 15% of syrup, and the weight average molecular weight was 60,000. [0061] [Example 1] The MMA60 section could be added to the urethane syrup (1) 60 section obtained in the example 1 of reference, the urethane content could be diluted to 15% of the weight, the 2 and 2'-azobis (2, 4'-dimethylvaleronitrile) (it abbreviates to "azobisuisobutironitoriru" below) 0.06 section could be added, it mixed, reduced pressure degassing was carried out, and the syrup for cast polymerizations was obtained. It put in into the glass cell which sealed the obtained syrup for cast polymerizations, and was [60-degree C] under water bath, after heating in a 120-degree C air bath subsequently for 2 hours, it cooled, and the hardened material with a thickness of 3mm was obtained for 3 hours. When the shock resistance of the obtained hardened material, a bending elastic modulus, **** ductility, and transparency were measured, the result of a table 1 was obtained.

[0062] Moreover, after the stain of a ruthenium oxide water solution dyed the obtained hardened material, the piece of a trial was cut and it observed with the transmission electron microscope [JEM[by JEOL Co., Ltd.]-100CXII]. The hardened material formed the micro phase separation structure which the particle (0.1-1 micrometer) of a polymethyl methacrylate distributed into the continuous phase originating in polyurethane.

[0063] [Example 2] In the example 1, to the mixed liquor whose urethane content is 15 % of the weight, the azobisuisobutironitoriru0.06 section, the ethylene glycol dimethacrylate 1.2 section, and the n-octyl-mercaptan 0.12 section were added, and the other conditions obtained the syrup for polymerizations, and a hardened material like the example 1 (table 1). The percentage of completion of the phase separation of a continuous phase and a dispersed phase (0.1-1 micrometer) was more remarkable than the thing of an example 1.

[0064] [Example 3] The MMA30 section was added to the urethane syrup (2) 90 section obtained in the example 2 of reference, and the urethane content was diluted to 15% of the weight. The other conditions obtained the syrup for polymerizations, and a hardened material like the example 1 (table 1). The percentage of completion of the phase separation of a continuous phase and a dispersed phase (0.1-1 micrometer) was comparable as the example 1.

[0065] [Example 4] In the example 3, the other conditions obtained the syrup for polymerizations, and a hardened material like the example 3 using the urethane syrup (3) obtained in the example 3 of reference instead of urethane syrup (2) (table 1). There was less percentage of completion of the phase separation of a continuous phase and a dispersed phase (0.1-1 micrometer) than the thing of an example 1.

[0066] [Example 1 of a comparison] To the urethane syrup (4) 120 section obtained in the example 4 of reference, the azobisuisobutironitoriru0.06 section could be added, it mixed, reduced pressure degassing was carried out, and the syrup for cast polymerizations was obtained. Subsequently, the hardened material was obtained like the example 1 (table 1). Since the denaturation polyurethane of low molecular weight was used, shock resistance and **** ductility of improvement were few. Moreover, although the hardened material formed the continuous phase originating in polyurethane, its progress of micro phase separation was inadequate.

[0067] [Example 2 of a comparison] In the example 1 of a comparison, to the urethane syrup (4) 120 section, the azobisuisobutironitoriru0.06 section was added and the ethylene glycol dimethacrylate 1.2 section and the n-octyl-mercaptan 0.12 section were added further. The other conditions obtained the syrup for polymerizations, and a hardened material like the example 1 of a comparison (table 1). Since the denaturation polyurethane of low molecular weight was used, shock resistance and **** ductility of improvement were few. In addition, the hardened material formed micro phase separation structure, and the percentage of completion of the phase separation of a continuous phase and a dispersed phase (0.1-1 micrometer) was more remarkable than the thing of the example 1 of a comparison.

[0068] [Example 3 of a comparison] The azobisuisobutironitoriru0.06 section could be added in

the MMA120 section, it mixed in it, reduced pressure degassing was carried out to it, and the syrup for cast polymerizations was obtained. Subsequently, the hardened material was obtained like the example 1 (table 1).

[0069] [Example 5] After adding the aluminum-hydroxide 150 section and the azobisisobutironitoriru0.05 section to the urethane syrup (1) 100 section and fully agitating, reduced pressure degassing was carried out and the syrup for cast polymerizations was obtained. Subsequently, the hardened material was obtained like the example 1 (table 2). In addition, the hardened material formed micro phase separation structure, and the percentage of completion of the phase separation of a continuous phase and a dispersed phase (0.1-1 micrometer) was comparable as the example 1.

[0070] [Example 4 of a comparison] After adding the aluminum-hydroxide 150 section and the azobisisobutironitoriru0.05 section to the MMA syrup 100 section and fully agitating, reduced pressure degassing was carried out and the syrup for cast polymerizations was obtained. Subsequently, the hardened material was obtained like the example 1 (table 2). The urethane component was not contained in the hardened material and phase separation structure was not observed.

[0071] [Example 6] Assessment of the temperature dependence of Hayes, impact milkiness nature, and bending milkiness nature was performed to the hardened material with a thickness of 3mm obtained in the example 4 (a table 3, table 4). This hardened material was cut in die length of 2m, and size with a width of face of 1m, and was inserted in the metal frame for noise buffer walls. Although the skin temperature of a hardened material rose to 40 degrees C by direct sunlight when it was left to the outdoors at the time of fine weather, the appearance and the noise buffer wall excellent in shock resistance were acquired without haze value becoming high.

[0072] [Example 5 of a comparison] 3mm in bitter taste rewrite (trademark) L [the Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make] which is a common methacrylic resin plate, and thickness was used and evaluated (a table 3, table 4).

[0073] [Example 6 of a comparison] 3mm in the bitter taste rewrite (trademark) [the Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make] ML and thickness which are the shock-proof methacrylic resin plate which has the structure which the rubber particle distributed were used and evaluated to the continuous phase of Pori MMA (a table 3, table 4).

[0074]

[A table 1]

	クレタシラップ の種類	全光線 透過率 (%)	ダインスタット 衝撃強度 (Kg.cm/cm ²)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	引張破断 伸度 (%)
実施例 1	(1)	91	52.1	17700	21
実施例 2	(1)	80	73.4	18400	12
実施例 3	(2)	89	45.9	19200	18
実施例 4	(3)	92	25.7	22200	10
比較例 1	(4)	92	12.6	22600	7
比較例 2	(4)	85	20.5	18900	5
比較例 3	—	92	9.8	32000	3

[0075]

[A table 2]

	重合組成 (重量%)			ダイレクト衝撃強度 (Kg.cm/cm ²)
	水酸化	MMA	ウレタン	
	アクリル酸	シラップ	シラップ (1)	
実施例 5	60	0	40	9.3
比較例 4	60	40	0	3.1

[0076]

[A table 3]

	ヘイズの温度依存性 (%)		
	0℃	23℃	70℃
実施例 6	3.5	1.5	4.0
比較例 5	1.0	1.0	1.0
比較例 6	6.0	1.5	13.7

[0077]

[A table 4]

	衝撃白化性	曲げ白化性
実施例 6	○	○
比較例 5	破断	○
比較例 6	白化	やや白化

○：破断及び白化は観察されない

[0078]

[Effect of the Invention] The resin constituent of this invention is excellent in weatherability, transparency, and heat-resistant deformans, and shock resistance and its **** ductility are still larger. The shaping supply or shaping components which consist of this resin constituent As compared with the conventional acrylic polymer ingredient, are applicable even to the application field which needs severer shock resistance, rigidity, ductility, transparency, and weatherability. It is useful to a signboard supply, a display supply, a lighting supply, an interior supply, structural components, transportation charge components, electronic equipment components, medical equipment components, device relation components, optical relation components, traffic relation components, a cistern supply, a sanitary supply, a game supply, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 4 7 9 8 8

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 6 月 2 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
COBL	33/12	COBL 33/12
COBF	265/06	COBF 265/06
	299/06	299/06
COBL	75/04	COBL 75/04

審査請求 未請求 請求項の数 9

OL

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-127597

(22) 出願日 平成 10 年 (1998) 5 月 11 日

(31) 優先権主張番号 特願平9-248032

(32) 優先日 平9(1997)9月12日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 柳ヶ瀬 昭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 藤本 雅治

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 鍋島 泰彦

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(54) 【発明の名称】 ウレタン・アクリル系樹脂組成物、その製法及び成形用品又は成形部品

(57) 【要約】

【課題】 透明性に優れ耐衝撃性と引張伸度を著しく改良したポリウレタン含有アクリル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 変性ポリウレタン成分 (A) 5～50重量%、メタクリル酸メチル単位を50重量%以上含むアクリル系重合体成分 (B) 50～95重量%からなる組成物であって、変性ポリウレタン成分 (A) の連続相中にアクリル系重合体成分 (B) の粒子が分散したミクロ相分離構造を有し、少なくとも一部の変性ポリウレタン成分 (A) と少なくとも一部のアクリル系重合体成分 (B) が化学結合されてなる樹脂組成物。この樹脂組成物からなる成形用品、又は成形部品。変性ポリウレタン (a) 5～50重量%、及び50重量%以上のメタクリル酸メチルを含むアクリル系単量体 (b) 50～95重量%からなるシラップを重合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 変性ポリウレタン成分 (A) 5～50 重量%、メタクリル酸メチル単位を 50 重量%以上含むアクリル系重合体成分 (B) 50～95 重量%からなる組成物であって、変性ポリウレタン成分 (A) の連続相中にアクリル系重合体成分 (B) の粒子が分散したミクロ相分離構造を有し、少なくとも一部の変性ポリウレタン成分 (A) と少なくとも一部のアクリル系重合体成分 (B) が化学結合されてなる樹脂組成物。

【請求項 2】 変性ポリウレタン成分 (A) の重量平均分子量が 10 万以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリマー鎖末端にアルケニル基を有する重量平均分子量 10 万以上の変性ポリウレタン (a) 5～50 重量%、及び 50 重量%以上のメタクリル酸メチルを含むアクリル系単量体 (b) 50～95 重量%から成るポリウレタン含有アクリル系シラップをラジカル重合法により硬化させる、請求項 1 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】 変性ポリウレタン (a) が直鎖状であることを特徴とする請求項 3 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】 変性ポリウレタン (a) が、脂肪族又は芳香族の有機ジイソシアネートと分子量 500～2000 のポリジオールを重付加反応して得られるポリウレタンと、イソシアネート基と反応しうる少なくとも 1 個の活性水素原子とラジカル重合性のエチレン性不飽和アルケニル基とを併せ持つ化合物との反応生成物であることを特徴とする請求項 4 に記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 3～請求項 5 のいずれかにおいて、ポリウレタン含有アクリル系シラップ 99～10 重量%に対して更に 1～90 重量%の無機充填剤 (c) を配合して、ラジカル重合させることを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 3～請求項 6 のいずれかにおいて、ポリウレタン含有アクリル系シラップ 100 重量部に対して更にアルケニル基を複数個有する分子量が 1000 以下である単量体 0～25 重量部、連鎖移動剤 0～1 重量部を配合してラジカル重合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 または請求項 2 に記載の樹脂組成物からなる成形用品又は成形部品。

【請求項 9】 成形用品又は成形部品が看板用品、ディスプレイ用品、照明用品、インテリア用品、建築用部品、輸送機関係部品、電子機器部品、医療機器部品、機器関係部品、光学関係部品、交通関係部品、水槽用品、サニタリー用品、又は遊技用品から選ばれるいずれかひとつである請求項 8 に記載の成形用品又は成形部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐候性、耐衝撃性、透明性、伸度、耐熱変形性に優れたポリウレタン含有アクリル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリメタクリル酸メチルに代表されるアクリル系樹脂は、透明性と耐候性に優れ、美麗な外観を有することから、看板用品、ディスプレイ用品、照明用品、インテリア用品、建築用部品、輸送機関係部品、電子機器部品、医療機器部品、機器関係部品、光学関係部品、交通関係部品、水槽用品、サニタリー用品、遊技用品等に広く用いられている。

【0003】 一方、アクリル系樹脂は、透明性および耐候性に優れ、美麗な外観を有する成形材料であるが、耐衝撃性に劣るという欠点を有する。耐衝撃性を向上させるため、従来よりブタジエンを主成分としたジエン系のゴムをブレンドする方法が採られてきたが、このような方法で得られるブレンド物は衝撃強度が大になる反面、ゴム成分のブタジエンに基づく残存二重結合のために、耐候性、耐熱性が悪くなることが知られている。そこで耐候性を保持したまま耐衝撃性を付与する方法として、ポリアクリル酸アルキルエステルステレン共重合体等のアクリル系ゴムを熱可塑性硬質樹脂に配合する方法が行われている。しかしながらアクリル系ゴムを配合する方法では、ブタジエン系ゴムを配合した場合に比べ耐衝撃性改質効果が小さく、目的とする衝撃強度を得るためには多量のゴム成分を配合しなければならない。その結果、硬質樹脂が本来持つ耐熱変形性、耐擦傷性、剛性等の性質を損なうことになる。

【0004】 ポリウレタンは用いる原料の選定によりその物性を硬質から軟質まで幅広く変化させることができる素材であるが、原料であるポリオール成分にポリ(テトラメチレンオキシド) ジオールやポリ(ε-カプロラクトン) ジオールなどのガラス転移温度が常温以下であるポリマーセグメントを有するものを用いた場合は、弾力性・伸縮性に富み耐久性や耐摩耗性の良好な優れたポリウレタンゴムを得ることができると知られており、アクリル系樹脂の耐衝撃性向上に有効なゴム源となりうる。

【0005】 例えば特公昭 48-42956 号公報には、メタクリル酸メチルを主構成要素とする単量体成分と、ポリウレタンの両末端にアルケニル基を結合させたものから成るシラップ状混合物をラジカル重合させることによる耐衝撃性に優れたアクリル系樹脂積込板の製法が提案されている。この方法はポリウレタン配合アクリル系シラップ状物の不飽和ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂に代表されるエポキシ樹脂に代表される液状レジン分野への展開の可能性を示唆するものでもある。特に、不飽和ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂が硬化物の脆弱さという欠点を一般的に有するのに対し、この方法で用いられるシラップ状物は耐衝撃性に優れた硬化物を

与える点で極めて特徴的な液状レジンであると考えられる。

【0006】また、特開平3-54217号公報では、ポリウレタン含有シラップに低分子量架橋剤とメルカプタン等の連鎖移動剤を加える、あるいは予備重合を行ったポリウレタン含有シラップに低分子量架橋剤を加えて硬化させることにより耐衝撃性と耐熱変形性とを同時に改良している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記の方法は、ポリウレタンがアクリル系液状シラップの硬化物の耐衝撃性向上に有効なゴム源であることを示しているが、得られた硬化物の耐衝撃性は依然満足すべきレベルまでは達していない。また、これらの公報におけるポリウレタン含有アクリル系シラップ（ポリウレタン含量15%）の粘度は50~100cps（25℃）程度と低いことから、使用されているポリウレタン自体の分子量はかなり小さいものである。

【0008】一方アクリル系液状レジン（シラップ）が注型やFRPなどの用途で、或いは成型材料として実用性を有するためには、硬化物のさらなる耐衝撃性の向上が必要であり、加えて耐クラック性改良のための引張伸度の向上も重要な要求性能である。

【0009】本発明の目的は透明性に優れ、更に耐衝撃性と引張伸度を著しく改良したポリウレタン含有アクリル樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らはポリウレタンの分子量に着目し、アクリル系単量体と共重合可能な高分子量の変性ポリウレタンを用いることにより、硬化物の相分離構造が発達することを見出し、さらにはポリウレタン成分から成るエラストマーの連続相中にアクリル系重合体粒子が分散したマイクロ相分離構造（エラストマーマトリクス構造）を有するモルフォロジーを形成させることにより本発明に到達した。

【0011】即ち、本発明の要旨は、変性ポリウレタン成分（A）5~50重量%、メタクリル酸メチル単位を50重量%以上含むアクリル系重合体成分（B）50~95重量%からなる組成物であって、変性ポリウレタン成分（A）の連続相中にアクリル系重合体成分（B）の粒子が分散したマイクロ相分離構造を有し、少なくとも一部の变性ポリウレタン成分（A）と少なくとも一部のアクリル系重合体成分（B）が化学結合されてなる樹脂組成物にあり、またこの樹脂組成物からなる成形用品又は成形部品にある。

【0012】また本発明の要旨は、ポリマー鎖末端にアルケニル基を有する重量平均分子量10万以上の変性ポリウレタン（a）5~50重量%、及び50重量%以上のメタクリル酸メチルを含むアクリル系単量体（b）50~95重量%から成るポリウレタン含有アクリル系シ

ラップをラジカル重合法により硬化させる、前記の樹脂組成物の製造方法にある。

【0013】

【発明の実施の形態】変性ポリウレタン成分（A）は、ポリマー鎖末端にアルケニル基を有する変性ポリウレタンの原料のアルケニル基の部分がアクリル系重合体成分（B）の原料の重合性不飽和結合基と化学結合した後の変性ポリウレタンに由来する成分である。樹脂組成物中において、この変性ポリウレタン成分（A）はエラストマー源として作用し、そのモルフォロジーはエラストマー成分が連続相を形成したエラストマーマトリクス構造を形成している。

【0014】このようなモルフォロジーを有する樹脂組成物の機械特性は、連続相を形成する変性ポリウレタン成分（A）と分散相を形成するアクリル系重合体成分（B）との相分離の度合いと、連続相を形成する変性ポリウレタン成分（B）の重量平均分子量に大きく影響される。従って、樹脂組成物の弾力性と伸縮性を高い値とするためには、より高分子量で機械特性に優れた変性ポリウレタン成分（A）が連続相を形成し、分散相を形成するアクリル系重合体成分（B）との相分離構造が十分発達していることが望ましい。そのためポリウレタンの成分（A）の重量平均分子量は10万以上であることが好ましく、15万以上であることがより好ましい。

【0015】アクリル系重合体成分（B）としてはメタクリル酸メチル単位を50重量%以上含む重合体からなる成分であって、樹脂組成物中から成分（A）を除いた部分を構成する成分である。この樹脂組成物は、連続相を形成する成分（A）中に粒子径数十nm~数μm程度の成分（B）の粒子が分散したマイクロ相分離構造を有している。

【0016】樹脂組成物中において、少なくとも一部の变性ポリウレタン成分（A）と少なくとも一部のアクリル系重合体成分（B）が化学結合されている。成分（A）のポリマー鎖の末端の全てが成分（B）のポリマー鎖と化学結合されていることは要しないが、成分（A）のポリマー鎖の末端は、実質的に全てまたは大部分が成分（B）のポリマー鎖と化学結合されていることが好ましい。代表的な化学結合構造は、成分（B）のポリマー鎖を成分（A）のポリマー鎖で橋架けた架橋構造のものである。

【0017】以下、樹脂組成物の代表的な製法を説明する。本発明の樹脂組成物は例えば、ポリマー鎖末端にアルケニル基を有する重量平均分子量10万以上の変性ポリウレタン（a）5~50重量%、及び50重量%以上のメタクリル酸メチルを含むアクリル系単量体（b）50~95重量%から成るポリウレタン含有アクリル系シラップ（以下適宜「シラップ」という）をラジカル重合法により硬化させることによって製造できる。

【0018】変性ポリウレタン成分（A）の原料となる

変性ポリウレタンは、ポリマー鎖末端にアルケニル基を有するものが好ましい。また得られる樹脂組成物の耐衝撃性改良の観点からガラス転移温度 T_g が 25°C 以下のものが好ましい。 T_g はより好ましくは 0°C 以下であり、さらに好ましくは -20°C 以下である。 -20°C 以下のときは明確に良好な耐衝撃性改良効果が得られる。

【0019】変性ポリウレタンの原料には 1) 有機ポリイソシアネートと 2) 有機ポリオール及び 3) メタクリル酸メチルと共重合可能なアルケニル基とイソシアネート基と反応可能な活性水素原子とを有する化合物、又は、メタクリル酸メチルと共重合可能なアルケニル基とイソシアネート基とを有する化合物の 3 成分が用いられる。

【0020】有機イソシアネートとしては市販されている脂肪族又は芳香族の有機ジイソシアネートが例示される。即ち、トリレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等が使用できる。これらは単独であるいは数種組み合わせて用いることができる。

【0021】有機ポリオールとしてはガラス転移温度が 25°C 以下のポリマーセグメントを分子構造中に有するものを用いることが好ましい。また有機ポリオールの分子量は 500 以上であることが好ましく、500~2000 であることがより好ましい。このような有機ポリオールを用いると耐衝撃性及び引張強度に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0022】有機ポリオールとしては市販されているものが使用できる。即ち、ポリ(オキシエチレン)ジオール、ポリ(オキシプロピレン)ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)ジオール、(プロピレンオキシド-テトラヒドロフラン共重合体)ジオール、ポリ(エチレンアジペート)ジオール、ポリ(テトラメチレンアジペート)ジオール、(エチレンアジペート-プロピレンアジペート共重合体)ジオール、ポリ(ϵ -カプロラクトン)ジオール、ポリブタジエンジオール(1,2-付加体が主構成要素であるもの)、ポリ(ジメチルシロキサン)ジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアクリルポリオール(ブチルアクリレートが主構成要素であるもの)等が例示される。これらは単独であるいは数種組み合わせて用いることができる。

【0023】ポリウレタンはこれらの有機ポリイソシアネートと有機ポリオールとの重付加反応により合成できる。有機ポリイソシアネートと有機ポリオールとの配合割合は、イソシアネート基とヒドロキシル基のモル比が

1/2~2 の範囲内でいずれか一方の官能基が幾分過剰に存在するように定められる。高分子量のポリウレタンを合成するためのより好ましい有機ポリイソシアネートと有機ポリオールとの配合割合は、イソシアネート基とヒドロキシル基のモル比が 0.8~1.2 である。いずれの場合でも、変性ポリウレタンの重量平均分子量は 10 万以上であることが好ましく、15 万以上であることがより好ましい。

【0024】高分子量の変性ポリウレタンを用いることは、変性ポリウレタン成分(A)とアクリル系重合体成分(B)との相分離を進行させ、変性ポリウレタン成分(A)の連続相中にアクリル系重合体成分(B)の粒子が分散したマイクロ相分離構造の形成に有利に働く。また樹脂組成物中において、変性ポリウレタン成分(A)はエラストマー源として作用するので、高分子量の変性ポリウレタンの使用は、樹脂組成物に優れた耐衝撃性及び引張強度を発現させる。

【0025】変性ポリウレタンが直鎖状の場合、組成により幾分違いはあるものの、シラップの粘度は変性ポリウレタンの重量平均分子量によって大きく影響される。例えば、ポリウレタン含量 15% のシラップの 25°C における粘度についてみると、ポリウレタンの重量平均分子量が 6 万程度の場合、シラップの粘度は 100 cps 程度である。また重量平均分子量 10 万程度及び 15 万程度の場合、シラップ粘度はそれぞれ 150 cps 程度及び 250 cps 程度である。このことから、著しい耐衝撃性及び引張強度を有する硬化物を得るためには、シラップの粘度は 150 cps 以上であることが好ましく、250 cps 以上であることがより好ましい。

【0026】尚、ポリウレタンの濃度によってもシラップ粘度は著しく異なるが、如何なるポリウレタン濃度の場合でもシラップ粘度が 50 cps (25°C) 以下では十分な耐衝撃性の発現が得られず、好ましくない。

【0027】高分子量の変性ポリウレタンは、溶媒の存在下又は不在下でも合成可能である。しかし非溶媒系では、発熱反応が激しいため反応の制御が難しく副反応が生じやすくなる。メタクリル酸メチルを主成分とする単量体(溶媒)中で合成することが好ましく、この場合は高分子量の変性ポリウレタンを単量体に溶解する工程が省けるという利点がある。しかし、この合成法では溶媒中の水分が高分子量化を著しく妨げると共に、反応速度の低下を引き起こすおそれがある。従って溶媒の存在下、高分子量化をより確実に達成するためには、十分に脱水精製したメタクリル酸メチルを主成分とする単量体中で合成することが好ましく、反応溶液中のウレタン濃度をなるべく高くして合成することがより好ましい。このような合成法は、溶媒中の水分の影響を軽減するだけでなく反応速度を高める上で非常に有効である。

【0028】溶媒の脱水精製(乾燥)法としては公知の脱水精製法で十分有効な効果が得られ、例えばモレキュ

ラーシーブによる脱水精製法が挙げられる。

【0029】反応はジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミンなどの公知のウレタン合成用触媒を添加して行うことが反応速度を高める上で有効である。

【0030】また、有機ポリイソシアネートあるいは有機ポリオールのうち、過剰などどちらか一方をゆっくり滴下しながら反応させる方法も、高分子量ポリウレタンの合成に特に有効である。こうして合成したポリウレタンの分子鎖末端には、過剰に用いた方の官能基が存在することになる。

【0031】本発明において変性ポリウレタンとしては、ポリマー鎖末端にアルケニル基を有する化合物を用いることが好ましい。このアルケニル基はメタクリル酸メチルと共重合可能であるので、シラップの硬化時に変性ポリウレタンがメタクリル酸メチル単位と化学結合して、変性ポリウレタン成分(A)とアクリル系重合成分(B)とのブロックポリマーが形成され、ウレタン相とアクリル相の界面強度が向上し、強靱な樹脂組成物が得られる。

【0032】ポリウレタンの分子鎖末端にイソシアネート基が存在する場合は活性水素原子を有するビニル化合物を、ポリウレタンの分子鎖末端にヒドロキシル基が存在する場合はイソシアネート基を有するビニル化合物を用いて、これをポリウレタンに結合させることにより、分子鎖末端にアルケニル基を有するポリウレタンを合成することができる。ウレタンが高分子量になるほど分子鎖末端の総数は少なくなることから反応を確実に進行させるにあたり、用いるビニル化合物は脱水精製したものを使用することが好ましい。

【0033】このような目的で使用されるビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸-β-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-β-ヒドロキシエチル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メタクリル酸-β-イソシアナトエチル、メタクリロイルイソシアナートなどが挙げられる。

【0034】本発明における高分子量変性ポリウレタンの分子構造は、アクリル系単量体に可溶であれば、架橋構造を有していてもかまわないが、直鎖状であって両末端にアルケニル基を有するものが好ましい。高分子量変性ポリウレタンの架橋点間分子鎖が短すぎると硬化物のミクロ相分離構造の形成が不十分となり、硬化物は優れた耐衝撃性と引張伸度の改良が得られない可能性がある。高分子量変性ポリウレタンの架橋点間分子鎖が十分長い場合、即ち変性ウレタンの分子量が直鎖状の場合、硬化物は発達したミクロ相分離構造を形成し優れた弾力性と伸縮性を有する樹脂組成物が得られる。

【0035】こうして得られた変性ポリウレタンとメタクリル酸メチルを50重量%以上含む単量体成分とを均一混合することにより本発明のシラップを得ることがで

きる。

【0036】メタクリル酸メチルと50重量%以下の範囲で混合して用い得る単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、無水マレイン酸、シクロヘキシルマレイミド等の非架橋性単量体が挙げられる。

10 【0037】また、比較的低い低分子量のアルケニル基を複数有する架橋性単量体とメルカプタンに代表される連鎖移動剤とを併用して適正な配合で添加して用いることも、シラップを硬化させて得られる樹脂組成物の耐衝撃性、耐熱変形性、透明性とを各々または同時に向上させるうえで極めて有効である。

【0038】本発明においてはシラップの硬化過程において進行する変性ポリウレタンとアクリル系重合体との相分離の進行度が硬化物(樹脂組成物)の機械的、熱的、光学的性質に及ぼす影響が大きい。変性ポリウレタンの分子量、架橋性単量体や連鎖移動剤の単独使用および併用、重合温度等による硬化速度制御により相分離構造を制御できる。

20 【0039】硬化速度を遅くすると、アクリル系重合体の生成に伴う重合誘起相分離を十分に発達させ、硬化物は優れた耐衝撃性と引張伸度を有するものの、剛性は低下する傾向がある。メルカプタン等の連鎖移動剤の添加は硬化速度を遅くするだけでなく、変性ウレタンとアクリル系重合体とのグラフト効率も低下させることから、著しい相分離構造を引き起こし、硬化物は優れた耐衝撃性と引張伸度を発現すると共に、剛性は著しく低下する。しかし、これに少量の架橋性単量体を併用することにより、剛性を損なうことなく優れた耐衝撃性を発現させることが可能となる。

30 【0040】連鎖移動剤としては、例えば、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等が挙げられる。また架橋性単量体としては例えば、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

40 【0041】好ましい態様としてシラップ100重量部に対して更にアルケニル基を複数個有する分子量が1000以下である単量体0~25重量部、連鎖移動剤0~1重量部を配合してラジカル重合する製法が例示される。

50 【0042】シラップ中の変性ポリウレタン含量は5~50重量%の割合で存在することが好ましい。変性ポリウレタンの含有量が5重量%未満の場合は硬化物の耐衝撃性の発現が不十分であり、50重量%を越える場合はシラップの粘度が著しく高くなり、液状物としての取り扱いが困難となるほか、硬化物の剛性が著しく損なわれ

る。より好ましい変成ポリウレタン含有量は10～30重量%である。

【0043】シラップの硬化に関しては、中～低温活性の公知のラジカル開始剤を用いることが好ましい。2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)などのアゾ系開始剤や、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネートなどの過酸化物系開始剤など、並びにこれらの数種の混合物が例示される。また、過酸化物系開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤を用いた硬化も短時間での硬化に特に有効である。例えばベンゾイルパーオキサイドとジメチルアニリンの組み合わせや、メチルエチルケトンパーオキサイドとナフテン酸コバルトの組み合わせが挙げられる。

【0044】硬化温度は開始剤系の反応性に応じて適宜設定される。開始剤系の選択と硬化温度の設定により、シラップの硬化時間は数分から数十時間まで変化させることができる。

【0045】硬化時に用いる成形法としては、強化ガラス板又は研磨仕上げした金属板と軟質ポリ塩化ビニル製ガasketとからなるセル中での鋳型重合法や、連続ベルト上での連続製板法が例示される。また、連続塊状重合によりペレット化することも可能である。さらに、多様な形状の成形品を得たい場合は注型成形法や各種の鋳型や金型などを用いた遠心成形法、レジンインジェクション法、フィラメントワインディング成形法、引き抜き成形法、ハンドレイアップ成形法、スプレーアップ成形法などの公知の成形法を用いることができる。

【0046】以上の方法により、耐衝撃性、耐熱変形性、透明性等を向上させた樹脂組成物を得ることができる。

【0047】尚、シラップのラジカル重合法による硬化を部分重合処理と硬化処理の2段階に分けて行い、第1段階において部分重合処理したシラップを架橋性単量体と連鎖移動剤とが適量存在する条件下で第2段階において硬化させる方法も採用できる。

【0048】部分重合処理を行うことの利点としては、硬化処理に際してシラップに望ましい粘性を付与できる点、各種充填材の均一性が高まる点、重合収率が低減される点などがあげられ、この方法を用いることによりSMC成形法、BMC成形法などの高生産性を特色とする成形法をシラップに適用することが可能となる。シラップへの粘性付与や低収縮化させたい場合には、ポリメタクリル酸メチルやMS樹脂、AS樹脂、ポリスチレンなどの樹脂をシラップ中に溶解させる方法を採用でき

る。

【0049】本発明の樹脂組成物は、耐衝撃性、伸度、耐候性、透明性、耐熱変形性などにおいて優れたバランスを有しているため、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板等の看板用品、ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイ等のディスプレイ用品、蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリア等の照明用品、ペンダント、ミラー等のインテリア用品、ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根等の建築用部品、航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイトバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバー等の輸送機関係部品、音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機等の電子機器部品、保育器、レントゲン部品等の医療機器部品、機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓等の機器関係部品、液晶保護板、フレネルレンズ等の光学関係部品、道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁等の交通関係部品、大型水槽、箱水槽等の水槽用品、バスタブ等のサニタリー用品、玩具等の遊技部品、その他にも温室、時計パネル、デスクマット、溶接保護マスト等、様々な産業用途に利用することが可能である。

【0050】本発明のシラップは単独で使用することもでき、種々の添加剤を配合して使用することもできる。添加剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの繊維状補強剤、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、マイカ、モノモリロナイト、ウイスキーなどの無機充填材、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤などの界面改質剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、1次酸化防止剤、2次酸化防止剤などの高分子安定剤、染料、顔料などの着色剤、重合防止剤、アエロジルなどの粘性付与剤、難燃化剤、離型剤等が挙げられる。これらは併用して添加することもできる。

【0051】好ましい態様として、シラップ99～100重量%に対して更に1～90重量%の無機充填剤(c)を配合して、ラジカル重合させる製法が例示される。

【0052】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。各記載中「部」はすべて「重量部」を示す。得られた硬化物の物性評価については以下の規格に準じて行った。

(1) ダイシユタット衝撃強度: DIN 53453

(2) 曲げ弾性率: ASTM D-790

(3) 引張破断伸度: ASTM D-638

(4) 全光線透過率: ASTM D-542, 3mm厚に測定。

(5) 成形板のヘイズの温度依存性

成形板のヘイズの温度依存性についてはASTM D1003の規格に準じ、0℃、23℃、70℃でのヘイズを測定した。

(6) 成形板の衝撃白化性及び曲げ白化性

成形板の衝撃白化性は、落錐衝撃試験後の板の外観を目視により評価した。落錐衝撃試験はASTM D5420 (GD) の規格に準じ、10cm角の平板(3mm)に、1kg荷重のおもりを高さ30cmから落下させた。成形板の曲げ白化性は、曲げ試験 (ASTM D-790) 後の成型品の外観を目視により評価を行った。

【0053】〔参考例1〕攪拌機、環流冷却管、滴下漏斗を備えた内容量3Lの反応容器内でポリ(ε-カプロラクトン)ジオール(ブラクセル220、分子量2000、ダイセル化学製)330g(0.165mol)をモレキュラーシーブにより脱水精製したメタクリル酸メチル77gに溶解してジブチル錫ジラウレート(以下「DBTL」と略す)0.75gを加え、窒素置換15分後、80℃に昇温した。キシリレンジイソシアネート(以下「XDI」と略す)37.3g(0.20mol)と脱水精製したメタクリル酸メチル(以下「MMA」と略す)50gの混合溶液を45分かけて攪拌下に滴下した後、そのまま45分間加熱攪拌した。

【0054】続いて、脱水精製したメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(以下「2-HEMA」と略す)8.6g(0.07mol)と脱水精製したMMA50gの混合溶液を15分かけて滴下し、そのまま45分間加熱攪拌した。反応液を室温に冷却したところ、粘度が10000cps程度(25℃)の無色透明なウレタンシラップ(1)を得た。シラップの少量をメタノール中に加えたところ、ゴム状の不溶物が析出した。析出した不溶物の重量はシラップの31%であり、その重量平均分子量は18万であった。

【0055】〔参考例2〕参考例1と同様の反応容器内で脱水精製を行ったポリプロピレングリコール(分子量2000)330g(0.165mol)をモレキュラーシーブにより脱水精製したMMA1400gに溶解してDBTL0.75gを加え、窒素置換15分後、80℃に昇温した。XDI37.3g(0.20mol)と脱水精製したMMA50gの混合溶液を15分かけて滴下した後、そのまま45分間加熱攪拌した。

【0056】続いて、脱水精製した2-HEMA8.6g(0.07mol)と脱水精製したMMA50gの混合溶液を5分かけて滴下し、そのまま45分間加熱攪拌した。反応液を室温に冷却したところ、粘度が700cps程度(25℃)の無色透明なウレタンシラップ(2)を得た。参考例1と同様にして析出させた不溶物の重量はシラップの22%であり、その重量平均分子量は12万であった。

【0057】〔参考例3〕参考例1と同様の反応容器内でポリ(ε-カプロラクトン)ジオール(ブラクセル22

0、分子量2000、ダイセル化学製)300g(0.15mol)とポリ(ε-カプロラクトン)トリオール(ブラクセル320、分子量3000、ダイセル化学製)6g(0.002mol)をモレキュラーシーブにより脱水精製したMMA1300gに溶解してDBTL0.75gを加え、窒素置換15分後、80℃に昇温した。XDI34.6g(0.184mol)と脱水精製したMMA50gの混合溶液を30分かけて攪拌下に滴下した後、そのまま45分間加熱攪拌した。

10 【0058】続いて、脱水精製した2-HEMA8.6g(0.07mol)と脱水精製したMMA50gの混合溶液を15分かけて滴下し、そのまま45分間加熱攪拌した。反応液を室温に冷却したところ、粘度が100cps(25℃)程度の無色透明なウレタンシラップ(3)を得た。参考例1と同様にして析出させた不溶物の重量はシラップの22%であり、その架橋点間分子量(理論値)は約6万であった。

【0059】〔参考例4〕この参考例は特開平3-54217号公報の実施例1~6及び比較例1~3に用いられたウレタンシラップの追試である。

20 【0060】攪拌機、環流冷却管、滴下漏斗を備えた内容量5Lの反応容器内でポリ(ε-カプロラクトン)ジオール(ブラクセル220、分子量2000、ダイセル化学製)591g(0.30mol)を脱水精製していない通常のMMA3700gに溶解してDBTL2.2gを加え、70℃に昇温した後、XDI65g(0.345mol)を攪拌下に滴下した。以後内温を80℃に保持し、60分後に脱水精製していない通常の2-HEMA11.7g(0.09mol)を加え、さらに60分間経過した後に、反応液を室温に冷却したところ、粘度が100cps(25℃)程度の無色透明なウレタンシラップ(4)を得た。参考例1と同様にして析出させた不溶物の重量はシラップの15%であり、その重量平均分子量は6万であった。

30 【0061】〔実施例1〕参考例1で得られたウレタンシラップ(1)60部にMMA60部を加えウレタン含量を15重量%に希釈し、2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチルバレロニトリル)(以下「AIBN」と略す)0.06部を添加してよく混合し、減圧脱泡してキャスト重合用シラップを得た。得られたキャスト重合用シラップを密閉したガラスセル中に入れ、60℃の水浴中で3時間、次いで120℃の空気浴中で2時間加熱した後冷却して、厚さ3mmの硬化物を得た。得られた硬化物の耐衝撃性、曲げ弾性率、引張強度、透明性を測定したところ、表1の結果が得られた。

40 【0062】また、得られた硬化物を酸化ルテニウム水溶液の染色剤で染色した後、試片を切断し、透過型電子顕微鏡【日本電子(株)製JEM-100CXII】により観察した。硬化物はポリウレタンから由来する連続相中にポリメタクリル酸メチルの粒子(0.1~1μ

m) が分散したマイクロ相分離構造を形成していた。

【0063】〔実施例2〕実施例1において、ウレタン含量が15重量%の混合液に対して、AIBNO、0.6部、エチレングリコールジメタクリレート1.2部、及びn-オクチルメルカプタン0.12部を添加して、それ以外の条件は実施例1と同様にして重合用シラップ及び硬化物を得た(表1)。連続相と分散相(0.1~1 μ m)の相分離の進行度は実施例1のものよりも顕著であった。

【0064】〔実施例3〕参考例2で得られたウレタンシラップ(2)90部にMMA30部を加えウレタン含量を15重量%に希釈した。それ以外の条件は実施例1と同様にして重合用シラップ及び硬化物を得た(表1)。連続相と分散相(0.1~1 μ m)の相分離の進行度は実施例1と同程度であった。

【0065】〔実施例4〕実施例3において、ウレタンシラップ(2)の代わりに参考例3で得られたウレタンシラップ(3)を用い、それ以外の条件は実施例3と同様にして重合用シラップ及び硬化物を得た(表1)。連続相と分散相(0.1~1 μ m)の相分離の進行度は実施例1のものよりも少なかった。

【0066】〔比較例1〕参考例4で得られたウレタンシラップ(4)120部に対して、AIBNO、0.6部を添加してよく混合し、減圧脱泡してキャスト重合用シラップを得た。次いで実施例1と同様にして硬化物を得た(表1)。低分子量の変性ポリウレタンを用いたので耐衝撃性と引張伸度は向上はわずかであった。また硬化物はポリウレタンから由来する連続相を形成しているもののマイクロ相分離の進行が不十分であった。

【0067】〔比較例2〕比較例1において、ウレタンシラップ(4)120部に対して、AIBNO、0.6部を添加し、更にエチレングリコールジメタクリレート1.2部及びn-オクチルメルカプタン0.12部を添加した。それ以外の条件は比較例1と同様にして重合用シラップ及び硬化物を得た(表1)。低分子量の変性ポリウレタンを用いたので耐衝撃性と引張伸度は向上はわずかであった。尚、硬化物はマイクロ相分離構造を形成し

* ており、連続相と分散相(0.1~1 μ m)の相分離の進行度は比較例1のものよりも顕著であった。

【0068】〔比較例3〕MMA120部にAIBNO、0.6部を添加してよく混合し、減圧脱泡してキャスト重合用シラップを得た。次いで実施例1と同様にして硬化物を得た(表1)。

【0069】〔実施例5〕ウレタンシラップ(1)100部に水酸化アルミニウム150部とAIBNO、0.5部を加え充分に攪拌した後、減圧脱泡してキャスト重合用シラップを得た。次いで実施例1と同様にして硬化物を得た(表2)。尚、硬化物はマイクロ相分離構造を形成しており、連続相と分散相(0.1~1 μ m)の相分離の進行度は実施例1と同程度であった。

【0070】〔比較例4〕MMAシラップ100部に水酸化アルミニウム150部とAIBNO、0.5部を加え充分に攪拌した後、減圧脱泡してキャスト重合用シラップを得た。次いで実施例1と同様にして硬化物を得た(表2)。硬化物にはウレタン成分は含まれておらず、相分離構造は観察されなかった。

【0071】〔実施例6〕実施例4で得られた厚さ3mmの硬化物に対して、ヘイズの温度依存性と衝撃白化性及び曲げ白化性の評価を行った(表3、表4)。この硬化物を、長さ2m、幅1mのサイズに切断して、防音壁用の金属製の枠にはめ込んだ。好天時に屋外に放置したところ、直射日光により硬化物の表面温度が40℃まで上昇したが、曇価が高くなることもなく、外観と耐衝撃性に優れた防音壁が得られた。

【0072】〔比較例5〕一般のメタクリル樹脂板であるアクリライト(登録商標) L [三菱レイヨン(株)製]、厚さ3mmを使用し、評価した(表3、表4)。

【0073】〔比較例6〕ポリMMAの連続相にゴム粒子が分散した構造を有する耐衝撃性メタクリル樹脂板であるアクリライト(登録商標) ML [三菱レイヨン(株)製]、厚さ3mmを使用し、評価した(表3、表4)。

【0074】

* 【表1】

	ウレタンシラップ の種類	全光線 透過率 (%)	タインスタット 衝撃強度 (kg \cdot cm/cm ²)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	引張耐断 伸度 (%)
実施例1	(1)	91	52.1	17700	21
実施例2	(1)	80	73.4	18400	12
実施例3	(2)	89	45.9	19200	18
実施例4	(3)	92	25.7	22200	10
比較例1	(4)	92	12.6	22600	7
比較例2	(4)	85	20.5	18900	5
比較例3	—	92	9.8	32000	3

【0075】

50 【表2】

15

16

	重合組成 (重量%)			ダイレクト衝撃強度 (Kg. cm/cm ²)
	水酸化	MMA	ウレタン	
	アクリル酸	シラップ	シラップ (1)	
実施例 5	60	0	40	9.3
比較例 4	60	40	0	3.1

【0076】

【表3】

	ヘイズの温度依存性 (%)		
	0℃	23℃	70℃
実施例 6	3.5	1.5	4.0
比較例 5	1.0	1.0	1.0
比較例 6	6.0	1.5	13.7

【0077】

【表4】

	衝撃白化性	曲げ白化性
実施例 6	○	○
比較例 5	破断	○
比較例 6	白化	やや白化

○：破断及び白化は観察されない

【0078】

10 【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、耐候性、透明性、耐熱変形性に優れ、更に耐衝撃性と引張伸度が大きい。この樹脂組成物からなる成形用品又は成形部品は、従来のアクリル系ポリマー材料と比較して、よりきびしい耐衝撃性、剛性、伸度、透明性及び耐候性を必要とする用途分野にまで適用可能で、看板用品、ディスプレイ用品、照明用品、インテリア用品、建築用部品、輸送機関係部品、電子機器部品、医療機器部品、機器関係部品、光学関係部品、交通関係部品、水槽用品、サニタリー用品、遊技用品等に有用である。

20